

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09237619 A

(43) Date of publication of application: 09 . 09 . 97

(51) Int. Cl

H01M 2/12

(21) Application number: 08041591

(22) Date of filing: 28 . 02 . 96

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor: MATSUMASA YOSHITAKA  
ONAGAWA JIRO  
NAMIHANA MITSURU  
SUZUKI NORIO  
HIROSHIMA TOSHIHISA

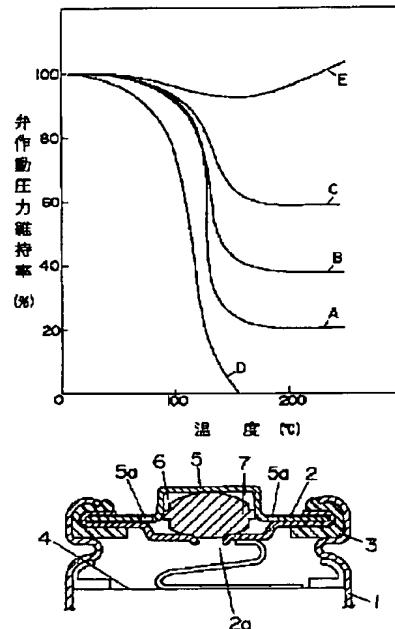
(54) SAFETY VALVE DEVICE FOR SEALED TYPE BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably maintain a valve operating pressure over a long period, ensure reliability, with following capable even to changing of an internal pressure according to a rapid temperature rise of a battery, and eliminate bursting or the like due to a rise of internal pressure of the battery, in the case of using in a various portable equipments.

SOLUTION: As an elastic valve unit 7 of a safety valve device for a sealed type battery, after a component consisting of a mixture of olefin system resin and ethylene propylene rubber is mixed with ethylene propylene rubber material (EPDM), by using this EPDM crosslinked, relating to a rise of internal pressure according to a rapid temperature rise of the battery, a valve operating pressure is decreased, so as to obtain high safety by making exhaust ability follow up. The elastic valve unit itself displays an oxidation suppressing effect of EPDM, high reliability is obtained over a long period.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-237619

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 01 M 2/12

識別記号 102

序内整理番号 F I  
H 01 M 2/12

技術表示箇所

102

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全6頁)

(21)出願番号

特願平8-41591

(22)出願日

平成8年(1996)2月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 松政 義高

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小名川 治郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 浪花 満

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

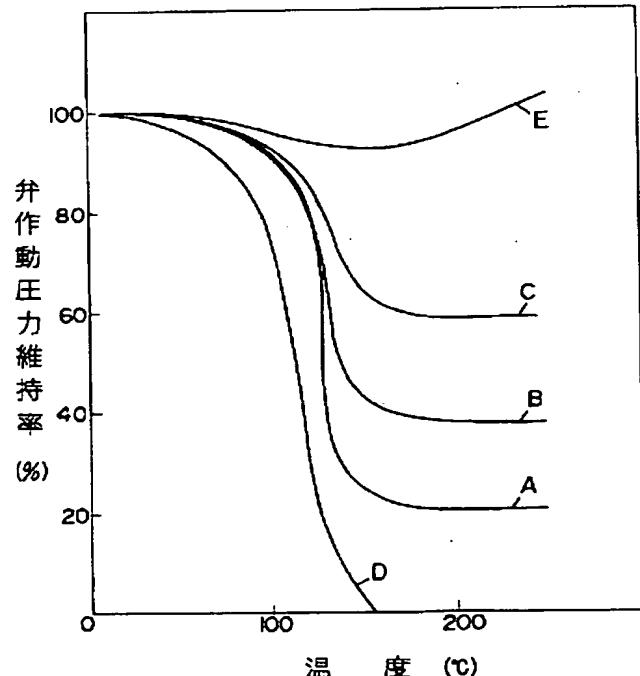
最終頁に続く

(54)【発明の名称】密閉型電池用安全弁装置

(57)【要約】

【課題】 各種携帯機器に使用される密閉型電池の安全弁装置であり、弁作動圧力を長期間にわたって安定に維持して信頼性を確保し、また電池の急激な温度上昇に伴う内圧の変化にも追従でき電池の内圧上昇による破裂等の危険を解消する。

【解決手段】 密閉型電池用安全弁装置の弾性弁体7として、オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物からなる成分とエチレンプロピレンゴム原料（以下E P D M）とを混合後に、このE P D Mを架橋したもの用いることにより、電池の急激な温度上昇を伴う内圧上昇に対して弁作動圧力を低下させることで排気能力を追従させて高い安全性が得られる。また弾性弁体自体がE P D Mの酸化抑制効果を示し、長期間にわたり高い信頼性が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発電要素を収納した電池容器の開口部を密閉する安全弁装置であって、前記安全弁装置は中央部にガス通気孔を有する皿状封口板と、この封口板上に配置され前記ガス通気孔を閉塞する弹性弁体と、この弁体を弁室をなす空間内に位置させたキャップ状端子により構成されており、前記弹性弁体は、オレフィン系樹脂と架橋されたエチレンプロピレンゴムの混合物からなる成分にエチレンプロピレンゴム原料を混合後、これを架橋したものである密閉型電池用安全弁装置。

【請求項2】弹性弁体は、架橋したエチレンプロピレンゴム原料がこれよりも軟化点の低いオレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物をその内部にとりこんでいる請求項1記載の密閉型電池用安全弁装置。

【請求項3】オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物中のオレフィン系樹脂は、ポリプロピレンまたはポリエチレンである請求項1または2記載の密閉型電池用安全弁装置。

【請求項4】オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物からなる成分と、エチレンプロピレンゴム原料との混合物中におけるオレフィン系樹脂の混入量が、全体のエチレンプロピレンゴムに対して5～30重量%である請求項1または2記載の密閉型電池用安全弁装置。

【請求項5】発電要素を収納した電池容器の開口部を密閉する安全弁装置であって、前記安全弁装置は中央部にガス通気孔を有する皿状封口板と、この封口板上に配置され前記ガス通気孔を閉塞する弹性弁体と、この弁体を弁室をなす空間内に位置させたキャップ状端子により構成されていて、弹性弁体はオレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物からなる成分と、エチレンプロピレンゴム原料との混合物からなり、前記エチレンプロピレンゴム原料は架橋されたものであって、オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物をその内部にとりこんでいて、このオレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物は加熱により塑性変形して電池が高温になった際に実質的に弁作動圧力を低下させるものである密閉型電池用安全弁装置。

【請求項6】発電要素を収納した電池容器の開口部を密閉する安全弁装置であって、この安全弁装置は中央部にガス通気孔を有する皿状封口板と、この封口板上に配置され前記ガス通気孔を閉塞する弹性弁体と、この弁体を弁室をなす空間内に位置させたキャップ状端子により構成されており、前記安全弁装置の弁作動圧力は100～120℃において、室温下での弁作動圧力の60～20%に低下することを特徴とする密閉型電池用安全弁装置。

【請求項7】弹性弁体は、オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムとの混合物からなる成分と、さらにエチレンプロピレンゴム原料との混合物からなり、前記エチ

レンプロピレンゴム原料は架橋されていてオレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物をその内部にとりこんでいる請求項6記載の密閉型電池用安全弁装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉型電池の安全性を高めるための安全弁装置に関し、特にその高温時のガス排気能力の改善に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種携帯機器の普及に伴い電池、特に再充電可能な二次電池が広い分野で利用されている。これら機器に使用される電池として、従来より鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池が用いられてきたが、新たにニッケル・水素蓄電池やリチウム二次電池などが加わってきた。

【0003】これらの再充電可能な電池の中で、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池等の水溶液系電解液を用いている電池では、いわゆるノイマン方式によって電池内部で発生するガスを対極で消費することにより、電池の密閉化を可能にしている。

【0004】一方、リチウム二次電池など非水電解液を用いた電池では、ガスの電池内部での消失ができないため、過充電や過放電を避けることでその密閉化を図ってきた。

【0005】しかし、充電器の故障や、電池の誤使用、外部短絡などに起因した異常事態に陥った時、電池の内圧が上昇し、破裂に至ることがある。この電池の破裂を防止するために、二次電池は、通常電池の内圧が予め設定された値を越えた場合に、電池内部に発生したガスを外部に放出するよう安全弁装置を備えている。

【0006】以下、安全弁装置を有する密閉型電池について説明する。図3は密閉型電池の代表的な安全弁装置を示す上部縦断面図である。この図3において、電池容器である金属製ケース1は、ケース1の上部に絶縁性と気密性の保持の役割を果たすガスケット3を介して、中央部にガス通気孔2aを形成した金属製の封口板2を、カシメ加工により装着固定している。上記ケース1の内部には、詳細な図示は行っていないが、セパレータを介して正極板と負極板とを重ね合わせ、渦巻状に捲回した極板群とアルカリ電解液からなる発電要素4が収納されている。さらに、封口板2には、安全弁装置を構成するためにも用いられるキャップ状の正極端子5が設けられている。この正極端子5は、キャップ状をしており、その一部にガス排気口5aや孔が形成されている。正極端子5と封口板2とに囲まれた空間には、弁室6が形成されており、この弁室6に弹性弁体7を圧縮した状態で内蔵している。この弹性弁体7の機構としては、金属バネやゴムの弾性を利用したものが一般的である。

【0007】以上のような構成を有する密閉型電池において、充電器の故障による過大な充電電流の流入や、転

極を伴うような過放電などに起因する電池の内圧上昇が生じた場合、高圧状態となったガスは、弹性弁体を押し上げ、正極端子5のガス排気口5aから排出される。

【0008】通常、用いられている上記安全弁装置は、電池の内圧が10kg/cm<sup>2</sup>以上に達したときに、ガスが外部に放出されるように設定されている。従って、急激なガス発生を伴わない程度の過充電が行われた場合、負極のガス吸収能力が低下するにつれて、内圧は上昇する。この時、電池内部のガスが外部に放出されても問題なく、充電が停止され、電池の内圧が下がれば安全弁装置は元の形に戻り、再び使用可能になるようにしている。また、急速充電を可能にするためには安全弁の定格許容圧力を20kg/cm<sup>2</sup>程度まで高めることもある。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】この対策のため、弁体を構成する弹性体の硬度を高めたり、あるいは弁体の圧縮率を大きくすることによって、弹性体の変形率を小さくし、内圧の許容値を高めているが、設定値以上の電流が電池に流れ込み、ガスの異常発生が生じたときには、このような弹性体を用いた安全弁装置では、ガス排気口からの排出速度が電池内部でのガスの発生速度に追いつけない。そのため、電池内圧が急激に上昇して破裂に至る。また、電池内部の温度上昇により、弹性ゴム弁体が弁室一杯に熱膨脹して本来の弁体動作機能（排気機能）が維持できなくなり、上記同様に電池内圧が上昇し、破裂に至る。

【0010】そこで特開平5-41204号公報では、火中に電池を投じた際の安全性を確保するために、パッキン材もしくは安全弁体のうちの少なくとも一方の融点を270°C以下にすることが記載されている。しかし、この構成では過大な電流が電池に流入し、電池温度が100°C程度に急激に達するような場合、とくにニッケル・水素蓄電池では負極に吸収されている水素が放出され始め、電池の内圧は急激に上昇して破裂に至る。つまり上記公報に記載された構成は、このような過大な電流の流れ込みに起因した電池の破裂に対応するためには改良の余地を残している。さらに同公報には、弹性弁体にオレフィン系の熱可塑性エラストマーを用いる点についての開示もなされている。しかしその構成では電池温度が上昇した場合に、熱可塑性エラストマーの軟化や溶解により弁作動圧力が低下し過ぎ、実質的にガス通気孔が開放状態となる。その結果、外気が電池内に流入して負極の水素吸収合金の酸化反応を促進するため避けるべきである。

【0011】弹性弁体材料としては天然ゴム、SBRゴム、エチレンプロピレンゴムなどが提案されている。このうちではエチレンプロピレンゴムが最も優れてはいるが、それでも主に酸化によって次第にゴム弹性を失っていく。このゴム弹性の経時劣化により、安全弁装置の弁

作動圧力は低下するため、電解液の漏出抑止など長期信頼性を確保するための弁作動圧力の設定が困難であった。

【0012】本発明は、エチレンプロピレンゴムを改良して弁作動圧力を長期間にわたって安定に維持して信頼性を確保し、また電池の急激な温度上昇に伴う内圧の変化にも追従でき、電池の内圧上昇により生じる破裂等の危険を解消できる密閉型電池用安全弁装置を提供することを目的としている。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明の密閉型電池用安全弁装置は、その弹性弁体として、オレフィン系樹脂とエチレンプロピレンゴムの混合物（以下R-E PDMという）からなる成分と、エチレンプロピレンゴム原料（以下E PDMという）とを混合後に、このエチレンプロピレンゴム原料を架橋したものを用いた。

【0014】従ってこの弹性弁体は、基本的には後で混合したE PDMが、R-E PDMをその内部にとりこんだ構造になっている。この場合オレフィン系樹脂としてはポリプロピレンまたはポリエチレンが良く、そのR-E PDM中の混合量は、40～60重量%とし、これにさらにE PDMが混合されるので、最終的にはオレフィン系樹脂は全体のエチレンプロピレンゴムに対して5～30重量%が最適である。

【0015】好ましくは、このような組成にすることで100～120°Cにおける安全弁装置の弁作動圧力を、室温下でのそれの60～20%に低下するように設定したものである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】請求項1に記載した本発明の弹性弁体を形成するR-E PDMは、性状的には熱可塑性を付与する硬質相（樹脂相）と、弹性を付与する軟質相（ゴム相）とからなる。電池に設定値以上の大電流が流れ、これにより電池温度が上昇してガスの異常発生が生じた場合に、この硬質相が軟化することにより、弹性弁体としての作動圧力が低下し、実質的にガス排気口からのガス排出速度を大きくすることができる。このガス排出速度が内部ガス発生速度に追従することで、電池内圧の上昇を抑えて異常内圧による電池の破裂を防止することができる。

【0017】また、E PDMはR-E PDMと混合後、それ自身を架橋しているので高温時にR-E PDMが軟化してもE PDMの架橋構造は維持されるため、このE PDMの働きで弁作動圧力の過度の低下は防止され、弁作動後はガス排気口が再び閉じられ外気が電池内に流入することはない。これにより電池、特にニッケル・水素蓄電池やリチウム電池などでは、外部からの空気や酸素の電池内への流入に起因した異常事態の発生を防止できる。

【0018】さらに、弾性弁体がR-E PDMとE PDMとの混合物で形成されているため、酸素分子が弾性弁体の表面から内部に浸透しにくく、酸化劣化に伴うE PDMの架橋構造の破壊が抑制され、弁作動圧力を長期にわたる安定に保ち、信頼性の確保が可能となる。

【0019】なお、オレフィン系樹脂の全エチレンプロピレンゴムに対する混合比率については、それが5重量%以上であれば、混合後E PDMを架橋して弾性弁体とし、安全弁装置を構成したとき、電池に設定値以上の大電流が流れ、電池温度が上昇してガスの異常発生が生じた場合に、この硬質相（樹脂相）が軟化することにより、弾性弁体としての作動圧力が低下し、実質的にガス排気口からのガス排出速度が大きくなる。このガス排出速度が内部ガス発生速度に追従することで電池内圧の上昇を抑えて、電池の破裂を防止することができる。さらにR-E PDM中のオレフィン系樹脂によるエチレンプロピレンゴムの酸化抑制効果により、通常の使用温度範囲における弁作動圧力の低下や変動を防止できる。一方、30重量%以上になると、混合後E PDMを架橋して弾性弁体とし、安全弁装置を構成したとき、電池に設定値以上の大電流が流れ、これにより電池温度が上昇した場合に、硬質相（樹脂相）が多いため加熱により軟化した際、過度に弁作動圧力が低下し弁作動後にガス排気口が開放状態となり、特にニッケル・水素蓄電池やリチウム電池などでは、外部からの空気や酸素の電池内への流入を止めることができないので避けるべきである。したがって、オレフィン系樹脂は全エチレンプロピレンゴムに対して5~30重量%が望ましい。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図3を引用しながら説明する。なお、図3はゴムの弾性弁体を用いた安全弁装置であり、その構造は封口板2に安全弁装置を構成するためにも用いられる正極端子5が設けられている。この正極端子5はキャップ状をなしており、その

一部にはガス排気口5aや孔が形成されている。正極端子5と封口板2とに囲まれた空間には、弁室6が形成されており、この弁室6にゴム主体の弾性弁体7を圧縮した状態で内蔵している。

【0021】（実施例1）図3に示す安全弁装置を構成し、その弾性弁体7を形成するオレフィン系樹脂と全エチレンプロピレンゴムとの混合比率についての検討を行った。

【0022】R-E PDM中のオレフィン系樹脂を、R-E PDM中の予め200°Cの温度で加熱処理して架橋したE PDMと混合後、約180°Cの温度で6分間加熱処理して架橋するE PDMとの全エチレンプロピレンゴムに対して30重量%，15重量%，5重量%の割合で混合し、E PDM部分を架橋処理した弾性弁体をそれぞれ作成し、これらの弁体を用いた本発明品の安全弁装置A、BおよびCを構成した。

【0023】また比較例として、オレフィン系樹脂を全エチレンプロピレンゴムに対して、50重量%の割合で混合しE PDM部分を架橋処理した弾性弁体を用いた安全弁装置Dを、従来例としてE PDMのみから作成した弾性弁体を用いた安全弁装置Eをそれぞれ構成した。

【0024】上記本発明品の安全弁装置A~Cを用いて公称容量1600mA hのAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を作製し、この電池をそれぞれ電池a、bおよびcとした。また比較例の安全弁装置D、従来例の安全弁装置Eをそれぞれ用いて上記と同様の密閉型ニッケル・水素蓄電池を作製し、この電池をd、eとした。

【0025】上記a~eの5種類の電池を各50セルづつ作製して、充電器の制御不良を想定した破裂試験を8A（5C相当）の電流で連続過充電を実施した結果を（表1）に示す。

#### 【0026】

##### 【表1】

電池の種類	8 A 連続過充電			
	電池破裂数		電池発火数	
本発明における電池 a	50 セル中 0 セル	50 セル中 0 セル		
本発明における電池 b	50 セル中 0 セル	50 セル中 0 セル		
本発明における電池 c	50 セル中 0 セル	50 セル中 0 セル		
比較例における電池 d	50 セル中 0 セル	50 セル中 8 セル		
従来例における電池 e	50 セル中 20 セル	50 セル中 0 セル		

【0027】(表1)より、本発明による電池a, bおよびcにおいては、破裂あるいは発火は認められなかつた。それに対して比較例の電池dでは、50セル中8セルが発火した。これは過充電状態での電池温度の上昇により弁体中の樹脂相が軟化するため弁作動圧力が過度に低下し、弁作動後ガス排気口が開放状態になり、外気が電池内に流入したことによると考えられる。また従来例の電池eでは、50セル中17セルが破裂した。これは過充電状態での電池温度、電池内圧の上昇に対して安全弁装置内のEPDMが熱膨脹し、弁室を塞いでガスの排出を妨げ、電池内圧の排圧機能が低下したために破裂したと考えられる。以上の結果を確認するために、次に上記電池a～eの安全弁装置A～Eの温度上昇に伴う弁作動圧力の維持率(初期を100としたとき)を測定した。その結果を図1に示す。

【0028】図1より、本発明による安全弁装置A, BおよびCにおける弁作動圧力は、温度上昇による弁体中の樹脂相の軟化により100°C付近から弁体中に混合する樹脂量に比例して低下し始め、通常の使用温度での弁作動圧力の60～20%まで低下し、それ以上の温度では架橋されたEPDMにより弹性弁体の閉塞機能が維持され、ほぼ一定の弁作動圧力を保持している。したがつて、温度上昇による弁作動圧力の維持率が低下した分、弁体が塑性変形し排圧機能が向上する。その結果(表1)に示したように電池とした場合高い安全性を示している。

【0029】また比較例の安全弁装置Dでは、温度上昇による弁体中の樹脂相の軟化により弁作動圧力が過度に低下し弹性弁体の閉塞機能を示さないことから、表1の電池での結果を裏付けている。また従来例の安全弁装置Eでは、温度上昇によりEPDMが熱膨脹して排圧機能が低下することを示す弁作動圧力の上昇を示しており、表1の電池での結果を裏付けている。

【0030】(実施例2)上記実施例1に示した、A～Eの5種類の安全弁装置を用いて弹性弁体の耐熱劣化特性についての検討を行った。雰囲気温度65°Cの環境下において一定期間保存した後、弁作動圧力を測定した。この保存期間と弁作動圧維持率との関係を図2に示す。なお、安全弁装置の弁作動圧力の長期信頼性の指標として、弁作動圧力の維持率を85%以上とすることを目標とした。この図2から、従来のEPDMのみを用いた安全弁装置Eに比べ、R-E PDMとEPDMを混合し、EPDMを架橋した弹性弁体を用いた安全弁装置A、B、CおよびDの熱による劣化度合いは小さくなっている。また同時に、オレフィン系樹脂の全エチレンプロピレンゴムに対する混合比率を大きくすることで、長期間耐熱性が向上することもわかる。したがって、本発明のオレフィン系樹脂の全エチレンプロピレンゴムに対する混合比率5重量%以上であれば、EPDMの酸化抑制効果により、弁作動圧の低下を防止できることは明らかであり、長期信頼性の高い安全弁装置を提供できる。

### 【0031】

【発明の効果】以上のように本発明の安全弁装置によれば、弁作動圧力を長期にわたって安定に維持して信頼性を確保することができる。また電池の異常使用時などの急激な温度上昇に伴う電池内圧の上昇にも排気を対応させることができ、高い安全性を有する密閉型電池用を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における効果を確認するための実験結果を示すグラフ

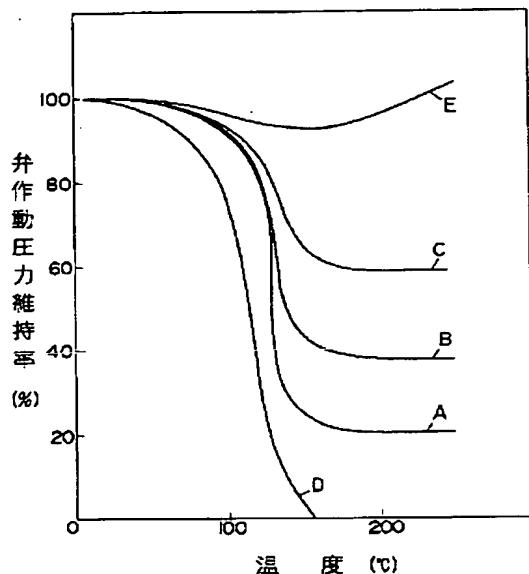
【図2】本発明の実施例2における安全弁装置の弁作動圧力の長期信頼性評価結果を示すグラフ

【図3】密閉型電池の安全弁装置の一例を示す縦断面図

【符号の説明】

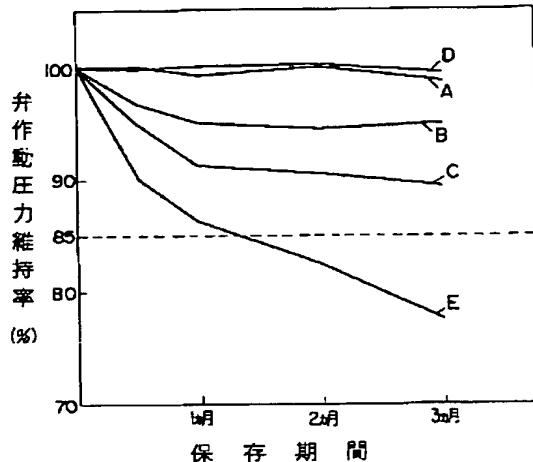
2 封口板  
2a ガス通気孔  
3 ガスケット  
5 正極端子

【図1】

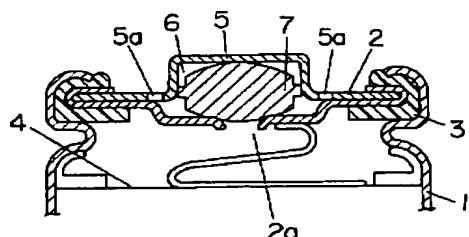


5a ガス排気口  
6 弁室  
7 弹性弁体

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(12) 発明者 鈴木 憲男  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(12) 発明者 広島 敏久  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内